

**ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE**

**Patent number:** JP2002137562  
**Publication date:** 2002-05-14  
**Inventor:** YANAKA HIROMITSU; MAEMOTO KAZUO; AKIYAMA KEIJI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- international: B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/029  
- european:  
**Application number:** JP20000334824 20001101  
**Priority number(s):**

**Also published as:**

EP1203660 (A1)  
US2002102488 (A1)

**Abstract of JP2002137562**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an original plate for a lithographic printing plate which shows superb aboard-the-machine development properties, high sensitivity and good resistance to plate wear.  
**SOLUTION:** This original plate for lithographic printing plate is characterized in that an image formation layer which contains at least one component selected from fine particles containing a chemical compound with a radical polymerizable group and a microcapsule enclosing a chemical compound with a radical polymerizable group and a heat radical generator and a polymethine dye, is formed on a hydrophilic support. Further, the fine particles or the microcapsule contains at least either of the heat radical generator or the polymethine dye.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-137562

(P2002-137562A)

(43)公開日 平成14年5月14日(2002.5.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5 2 H 1 1 4
	5 1 4		5 1 4
7/027		7/027	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-334824(P2000-334824)

(22)出願日 平成12年11月1日(2000.11.1)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 谷中 宏充

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 前本 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版用原版

(57)【要約】

【課題】 良好な機上現像性を有し、しかも高感度で耐刷性の良好な平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子及びラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、熱ラジカル発生剤並びにポリメチン染料を含有する画像形成層を有することを特徴とする。更に前記微粒子またはマイクロカプセルが、熱ラジカル発生剤およびポリメチン染料のうち少なくとも一つを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性支持体上に、ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子及びラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、熱ラジカル発生剤並びにポリメチン染料を含有する画像形成層を有する平版印刷版用原版。

【請求項 2】 ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子又はラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルが、熱ラジカル発生剤およびポリメチン染料のうち少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版用原版。

【請求項 3】 該熱ラジカル発生剤がオニウム塩であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の平版印刷版用原版。

【請求項 4】 該ポリメチン染料がシアニン染料であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の平版印刷版用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の属する技術分野】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用原版に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた走査露光による製版が可能であり、高感度且つ高耐刷性で汚れない印刷物を与えることが可能であり、現像することなしにそのまま印刷機に装着し印刷することが可能な平版印刷版用原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレートシステム用刷版については、多数の研究がなされている。その中で、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷版用原版が研究され、種々の方法が提案されている。

【0003】処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷用原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷用原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。このような機上現像に適した平版印刷版用原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

【0004】例えば、日本特許2938397号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷版用原版が開示されている。この公報には、該平版印刷版用原版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成

した後、印刷機シリンダー上に版を取り付け、湿し水および／またはインキにより機上現像できることが記載されている。また、特開平9-127683号公報およびWO 99-10186号公報にも熱可塑性微粒子を熱による合体後、機上現像により印刷版を作製することが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような熱による微粒子の融合などで画像を作る方法は、感度が低く、又、高耐刷性が得にくい問題があった。従って、本発明の目的は、この問題を解決することであり、すなわち、良好な機上現像性を有し、しかも高感度で耐刷性の良好な平版印刷版用原版を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく、鋭意検討した結果、以下の構成を採用することにより、前記従来技術の欠点を克服することを見出した。即ち、本発明は以下の通りである。

【0007】(1) 親水性支持体上に、ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子及びラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分、熱ラジカル発生剤並びにポリメチン染料を含有する画像形成層を有する平版印刷版用原版。

(2) ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子又はラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルが、熱ラジカル発生剤およびポリメチン染料のうち少なくとも一つを含有することを特徴とする前記(1)に記載の平版印刷版用原版。

(3) 該熱ラジカル発生剤がオニウム塩であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の平版印刷版用原版。

(4) 該ポリメチン染料がシアニン染料であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の平版印刷版用原版。

【0008】本発明の平版印刷版用原版は、デジタル信号に基づいた走査露光により画像を形成できる。露光により熱が加わると、その親水性画像形成層に含まれる、ラジカル重合性基を有するポリマー微粒子またはラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルと、更に熱ラジカル発生剤並びにポリメチン染料とが反応を起こすことにより、良好な機上現像性を示しながら、高感度で加熱された画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性に優れたものになる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の平版印刷版用原版について詳細に説明する。先ず、本発明の平版印刷版用原版の特徴部分である画像形成層について説明する。

〔画像形成層〕

(ラジカル重合性基を有する化合物) 本発明で使用されるラジカル重合性基を有する化合物は、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、または重合体や共重合体などの化学的形態をもつ。それらは単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いても良い。重合体や共重合体を用いる場合には、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和二重結合を重合時に導入してもよいし、重合後に高分子反応を利用して導入してもよい。

【0010】モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0011】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジア

クリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0012】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。

【0013】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0014】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0015】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0016】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0017】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0018】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0019】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(I)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0020】一般式(I)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{01})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{02})\text{OH}$   
(ただし、 $\text{R}^{01}$ および $\text{R}^{02}$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

【0021】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0022】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ

(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0023】本発明では、上記ラジカル重合性基を有する化合物は、それを含有する微粒子またはそれを内包す

るマイクロカプセルとして画像形成層に添加される。

【0024】ラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子は、例えば、ラジカル重合性基を有する化合物を単独もしくは2種以上混合して非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる溶媒蒸発法で得られるがこれに限定されない。又、本発明においては、赤外線吸収色素、熱ラジカル発生剤の少なくとも一つの成分をラジカル重合性基を有する化合物と微粒子内に共存させた微粒子も好適である。このような微粒子は、上記溶媒蒸発法でラジカル重合性基を有する化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解する場合、赤外線吸収色素、熱ラジカル発生剤、有機溶剤可溶性ポリマー等を一緒に溶解して溶媒蒸発法を行うことにより得られる。

【0025】ラジカル重合性基を有する化合物をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許2800457号、同2800458号に見られるコアセルベーションを利用した方法、英国特許990443号、米国特許3287154号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号にみられる界面重合法による方法、米国特許3418250号、同3660304号に見られるポリマーの析出による方法、米国特許3796669号に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許3914511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許4001140号、同4087376号、同4089802号に見られる尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レゾルシンノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許4025445号に見られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号に見られるモノマー重合による *in situ*法、英国特許930422号、米国特許3111407号に見られるスプレードライイング法、英国特許952807号、同967074号に見られる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0026】本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレタ、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレタおよびポリウレタンが好ましい。

【0027】本発明のマイクロカプセルは、その合成時に、内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤を分散媒中に添加することができる。この溶剤によって、内包された化合物のマイクロカプセル外への拡散が促進される。このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚および内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択す

ることができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類等が好ましい。

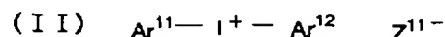
【0028】具体的化合物としては、メタノール、エタノール、第3ブタノール、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどがあるが、これらに限られない。またこれらの溶剤を2種以上用いても良い。マイクロカプセル分散液には溶解しないが、前記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、適性値より少ない場合は、画像形成が不十分となり、多い場合は分散液の安定性が劣化する。通常、塗布液の5～95重量%が有効であり好ましい範囲は、10～90重量%、より好ましい範囲は15 20～85重量%である。

【0029】上記のラジカル重合性基を有する化合物を含有する微粒子及びマイクロカプセルの平均粒径は、0.01～3.0μmが好ましいが、その中でも0.05～2.0μmがさらに好ましく、0.08～1.0μmが特に好ましい。この範囲内で良好な解像度および経時安定性が得られる。これらの微粒子又はマイクロカプセルの添加量は、画像形成層固形分の50重量%以上が好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。この範囲内で、良好な機上現像性と同時に、良好な感度および耐 30刷性が得られる。

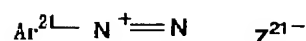
【0030】(熱ラジカル発生剤) 熱ラジカル発生剤は、熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。本発明に係る熱ラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジド化合物、メタロセン化合物等が挙げられ 40るが、以下に述べるオニウム塩が高感度であり、好ましい。本発明において好適に用いられるオニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、なかでも、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩等が好ましく挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(II)～(IV)で表されるオニウム塩である。

【0031】

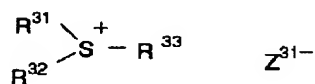
【化1】



(I I I)



(I V)



【0032】式(II)中、 $Ar^{11}$ と $Ar^{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{11-}$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。式(III)中、 $Ar^{21}$ は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $Z^{21-}$ は、 $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。式(IV)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{31-}$ は、 $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

【0033】本発明において、好適に用いることのできる一般式(II)で示されるオニウム塩([OI-1]～[OI-10])、一般式(III)で示されるオニウム塩([ON-1]～[ON-5])、及び一般式(IV)で示されるオニウム塩([OS-1]～[OS-6])の具体例を以下に挙げるが、本発明に用いられるオニウム塩は、これらに限定されるものではない。

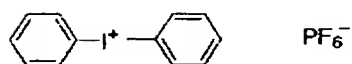
【0034】

【化2】

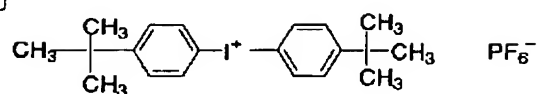
9

10

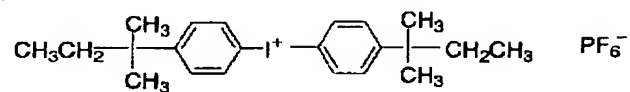
[OI-1]



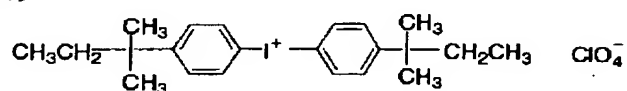
[OI-2]



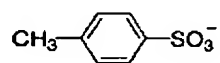
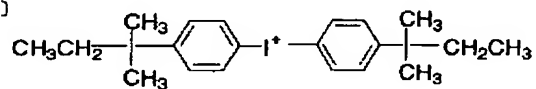
[OI-3]



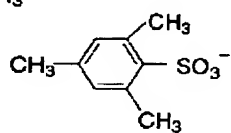
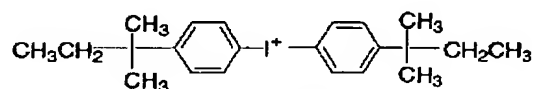
[OI-4]



[OI-5]



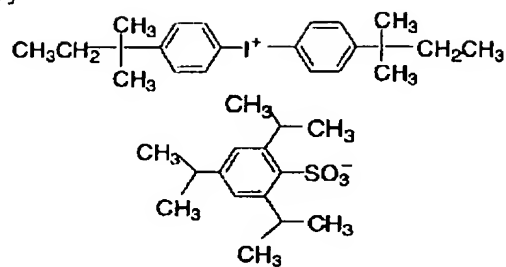
[OI-6]



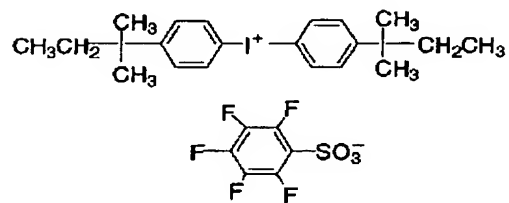
【0035】

【化3】

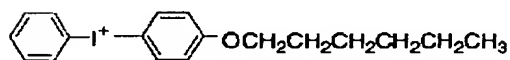
11  
[OI-7]



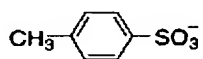
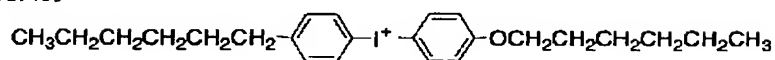
[OI-8]



[OI-9]



[OI-10]



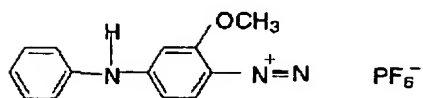
[0036]

[化4]

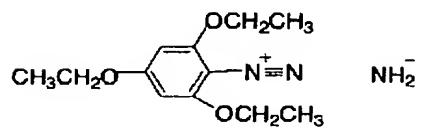


13

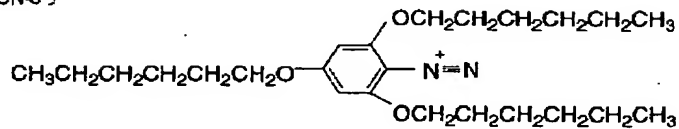
[ON-1]



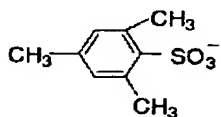
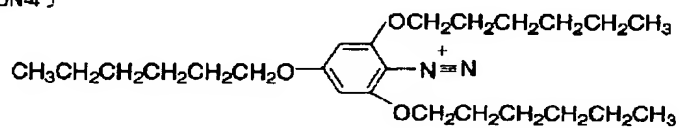
[ON-2]



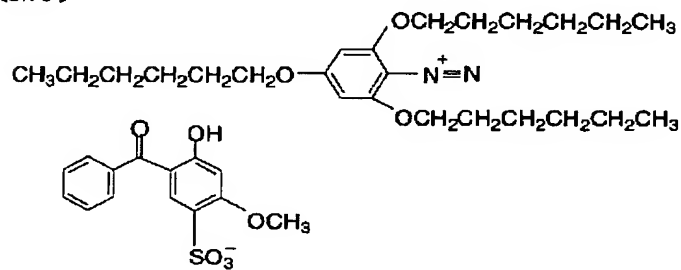
[ON-3]



[ON-4]

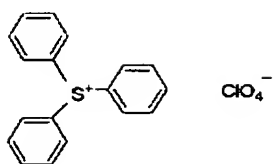


[ON-5]

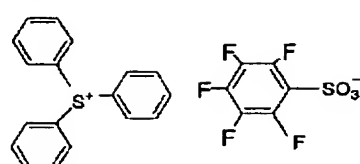


[0037]

[化5]

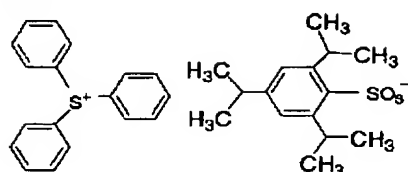
15  
〔OS-1〕

〔OS-2〕

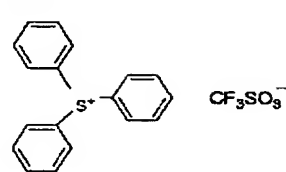


16

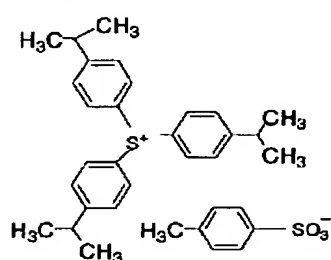
〔OS-3〕



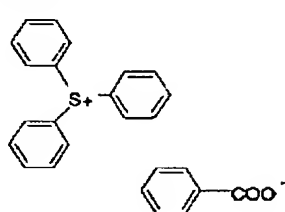
〔OS-4〕



〔OS-5〕



〔OS-6〕



【0038】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0039】これらのオニウム塩は、画像記録材料全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。またこれらのオニウム塩は微粒子またはマイクロカプセル内に含有しても良い。この場合非水溶性のオニウム塩が好ましく、微粒子またはマイクロカプセル内に含有しない場合は、水溶性のオニウム塩が使用できる。

【0040】(赤外線吸収剤) 本発明では、赤外線吸収剤として、吸収波長適性、溶解性、安定性、画像形成性の観点からシアニン色素、(チオ)ピリリウム色素等のポリメチン色素を用いる。ポリメチン色素は一般に発色団が正電荷を有するカチオン色素であるが、発色団内に負電荷も有するベタイン型の色素としてポリメチン鎖内にスクアリリウム骨格やクロコニウム骨格が組み込まれたものも使用できる。

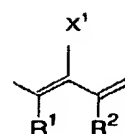
【0041】シアニン色素としては下記一般式(V)で示される部分構造を有するシアニン色素がより好まし

い。

【0042】

〔化6〕

(V)



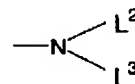
【0043】式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し環構造を形成していても良く、形成する環としては5員環または6員環が特に好ましい。X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子または下記一般式(VI)～(IX)で示される置換基を示す。

【0044】一般式(VI) X<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>  
ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子または、硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。

【0045】

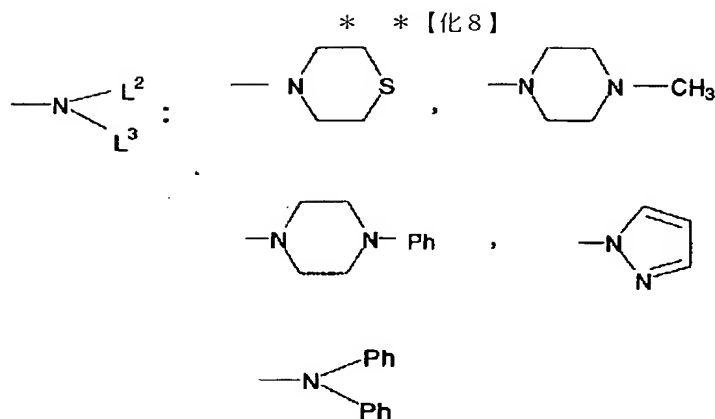
〔化7〕

一般式(VII)



【0046】ここでL<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数6～10の芳香族炭化水素基、炭素原子数1～8のアルキル基、水素原子またはR<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>とが互いに結合し下記構造の環を形成していても良い。

【0047】



【0048】なかでも、フェニル基等の芳香族炭化水素基が好ましい。

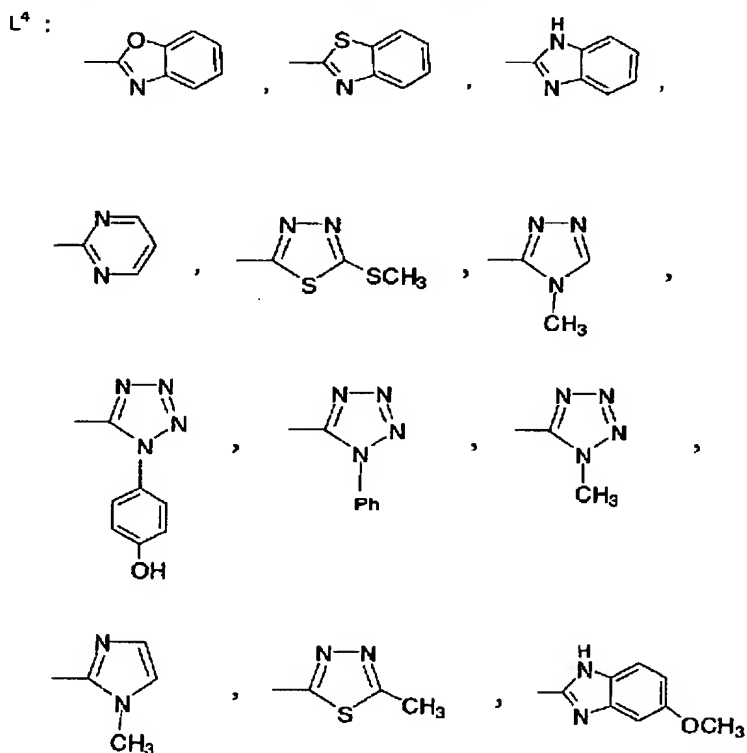
【0049】一般式 (VIII)  $-S-L^4$

【0050】ここで $L^4$ は窒素、酸素および硫黄原子のうち少なくとも1つを含有する単環または多環の複素環基を示し、チアゾール系、ベンゾチアゾール系、ナフトチアゾール系、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系、オキサゾール系、ベンゾオキサゾール系、ナフトオキサゾール系、セレナゾール系、ベンゾセレナゾール系、ナフトセレナゾール系、チアゾリン系、2-※

※キノリン系、4-キノリン系、1-イソキノリン系、3-イソキノリン系、ベンゾイミダゾール系、3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン系、2-ピリジン系、4-ピリジン系、3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系、テトラゾール系、トリアゾール系、ピリミジン系、およびチアジアゾール系よりなる群から選択される複素環基が好ましく、特に好ましい複素環基としては下記構造のものが挙げられる。

【0051】

【化9】

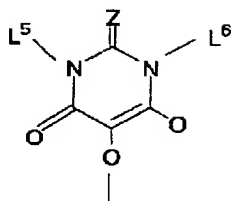


【0052】

【化10】

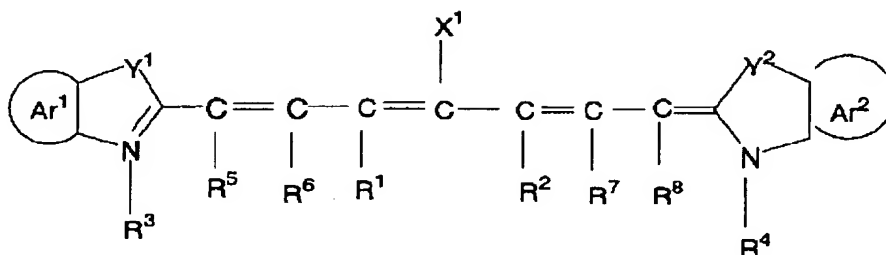
19

一般式 (IX)



【0053】L<sup>5</sup>およびL<sup>6</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子、アリル基、シクロヘキシル基 10  
または炭素原子数1～8のアルキル基を示す。Zは酸素\*

一般式 (X)



【0056】式中、X<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、一般式 (V) と同じものを示す。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 30  
Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、酸素原子または硫黄原子またはセレン原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは 40  
水素原子である。また、Z<sup>1-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z<sup>1-</sup>は必要ない。好ましいZ<sup>1-</sup>は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特

20

\*原子または硫黄原子を示す。

【0054】本発明において好適に用いられる一般式 (V) で示される部分構造を有するシアニン色素の中で、吸収波長適性等の観点から、インドレニン骨格、ベンゾインドレニン骨格、ベンゾチアゾール骨格、ベンズオキサゾール骨格、ベンズセレーナゾール骨格を有する下記一般式 (X) で示されるようなヘプタメチンシアニン色素が特に好ましい。

【0055】

【化11】

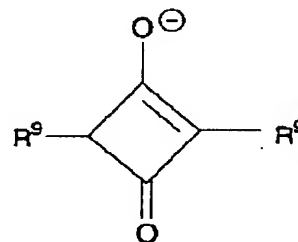
に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【0057】その他にベタイン型骨格を有する色素としては下記構造式 (XI)、(XII) で示される色素が挙げられる。

【0058】

【化12】

一般式 (XI)



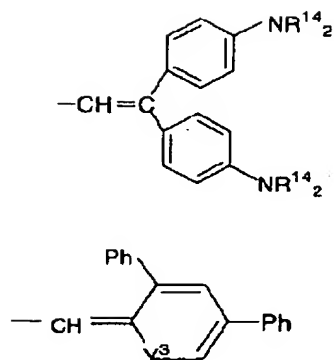
【0059】式中、R<sup>9</sup>は下記構造の置換基を示す。ただし、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は炭素原子数1～8のアルキル基、Y<sup>3</sup>は酸素原子または硫黄原子を示す。

【0060】

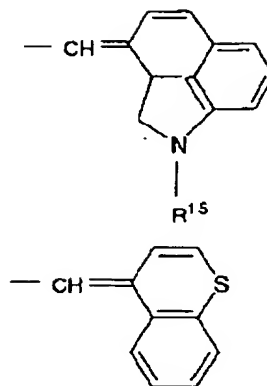
【化13】

21

R<sup>9</sup> :



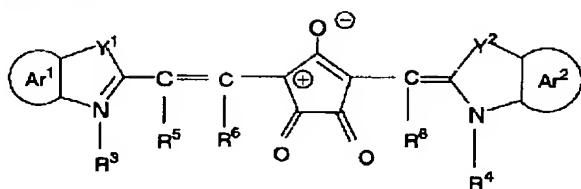
22



【0061】

【化14】

一般式 (XII)



【0062】ここで、式中、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>はそれぞれ前記一般式 (X) におけるのと、同義である。

【0063】上記のような発色団を有する色素の内、一

般式 (V) で示される部分構造を有するシアニン色素が好ましく、その中でも一般式 (X) で示されるヘプタメチンシアニン色素が特に好ましい。また上記の赤外線吸収剤は公知の有機合成技術により製造することができる。具体的な合成方法としては、米国特許第5,441,866号、Zh. Org. Khim. 第28巻 (第10号)、1992年、2159~2164頁、欧州特許 (EP) 第464,543 A1号に記載の方法が挙げられる。

【0064】これらの中で、画像形成層中の親水性樹脂中などの親水性マトリクス中に添加するのに好ましい光熱変換剤は水溶性色素で以下に具体例を示す。

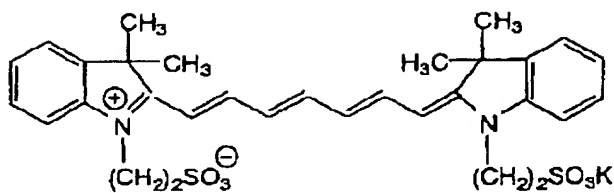
【0065】

【化15】

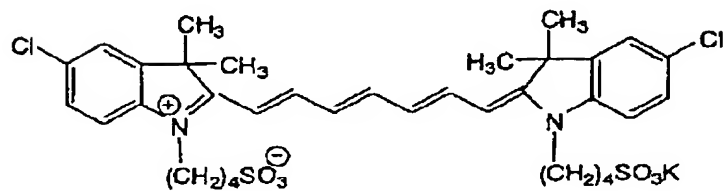
23

24

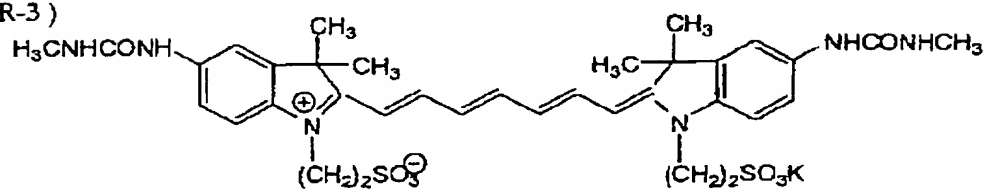
(IR-1)



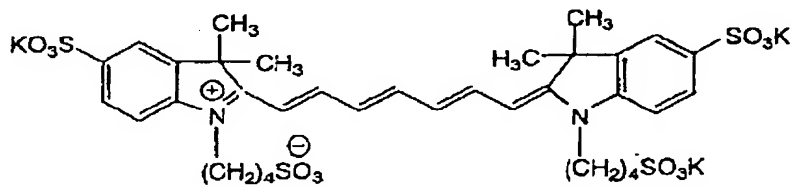
(IR-2)



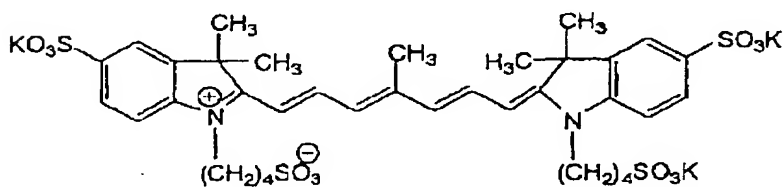
(IR-3)



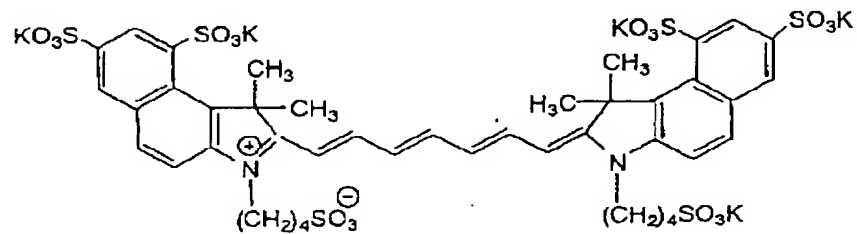
(IR-4)



(IR-5)



(IR-6)

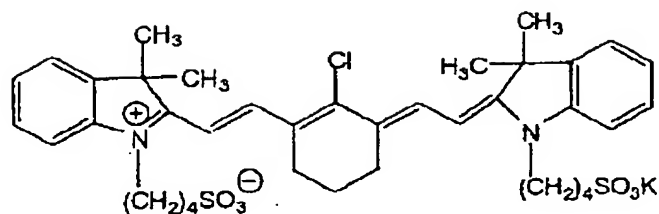


[0066]

40 [化16]

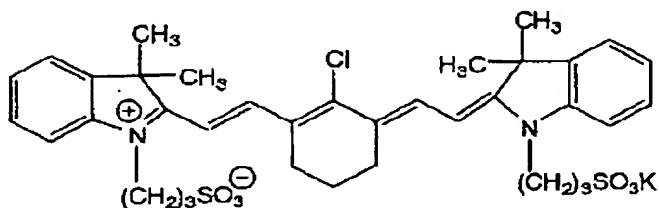
25

(IR-7)

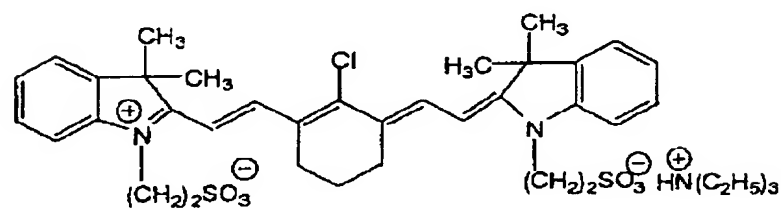


26

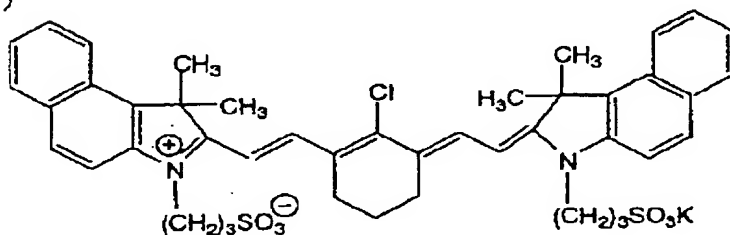
(IR-8)



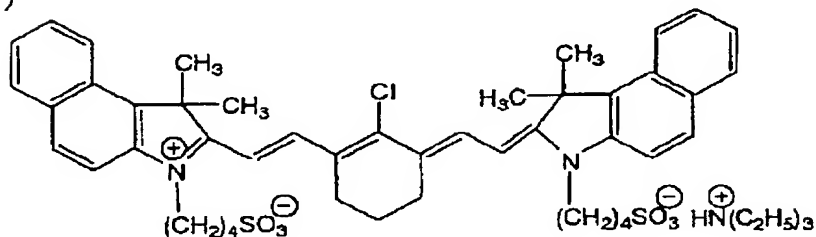
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)

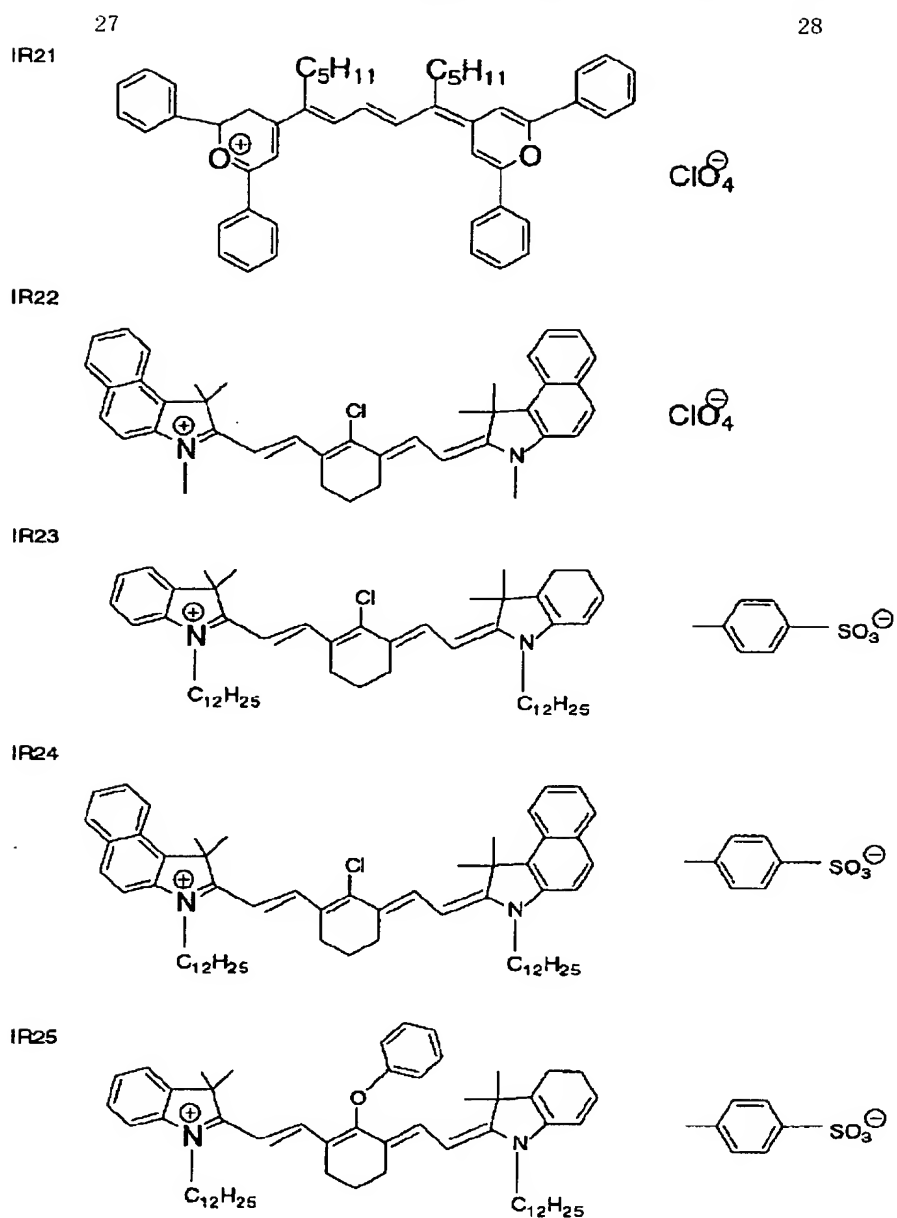


【0067】本発明の画像形成層の微粒子またはマイクロカプセル中に添加するのに好ましい光熱変換剤は前記の赤外吸収色素であってもよいが、親油性の色素がより好ましい。具体例として、以下の染料を挙げることがで

きる。

【0068】

【化17】



【0069】

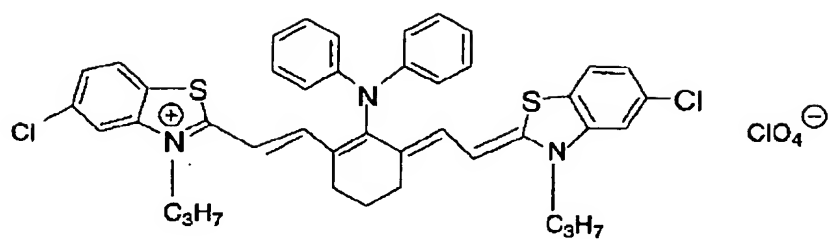
【化18】



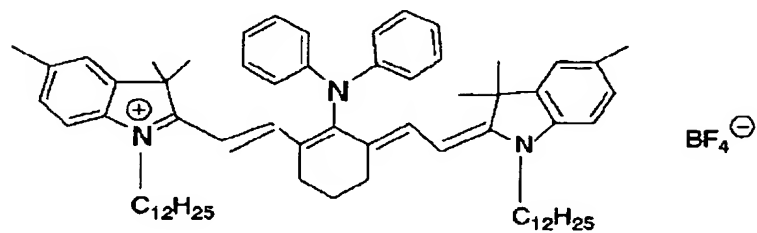
29

30

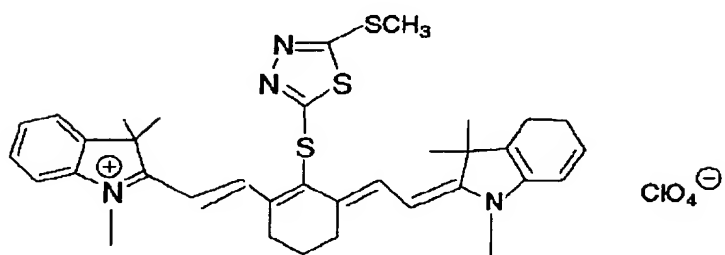
IR26



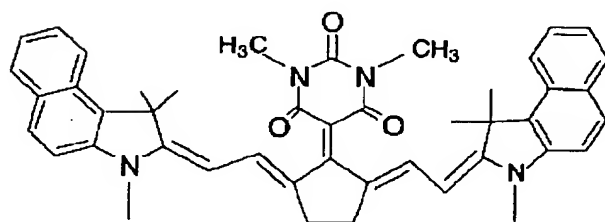
IR27



IR28

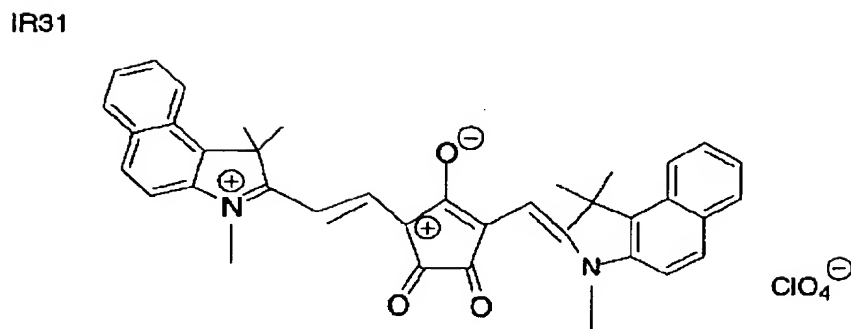
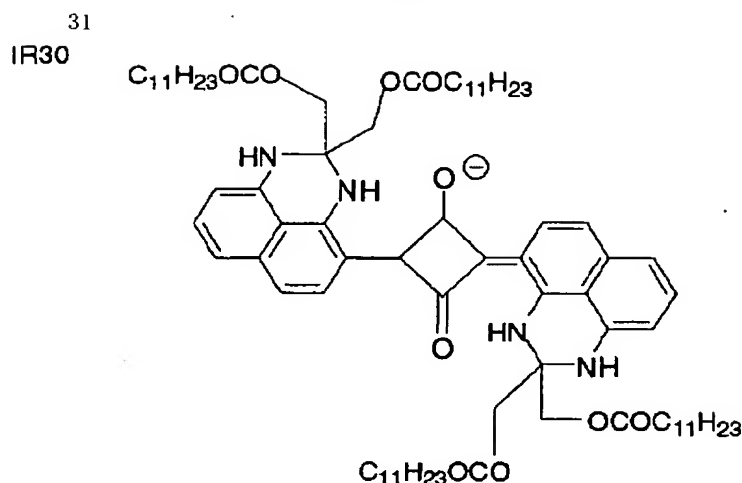


IR29



[0070]

[化19]



【0071】〔親水性樹脂〕本発明の画像形成層は、機上現像性や画像形成層自体の皮膜強度も向上のため親水性樹脂を含有する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。又、親水性樹脂は、ビニルオキシ基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、ビニルオキシ基と反応する官能基、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基を有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

【0072】親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモ

ポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマーおよびコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

【0073】又、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロルヒドリンやポリエチ

レングリ k ールジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル／マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr 塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニウム、シランカブリリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0074】〔その他添加剤〕また、本発明の画像形成層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。添加量は、画像形成層塗布液全固形分に対し0.01~10重量%が好ましい。

【0075】さらに、本発明の画像形成層には、必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0076】本発明の画像形成層は、必要な上記各成分を溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、

単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0077】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像形成層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に0.2~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0078】本発明にかかわる画像形成層塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層全固形分の0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0079】〔オーバーコート層〕本発明の平版印刷版用原版は、親油性物質による画像形成層表面の汚染防止のため、画像形成層上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。また、水溶性オーバーコート層に用いるポリマーとして、前記の極性変換ポリマーは、画像部の湿し水に対する耐性を高め、耐刷力を向上させる点で、特に好ましい。

【0080】また、オーバーコート層には、前記の水溶性赤外線吸収色素を添加しても良い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。オーバーコート層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による画像形成層表面の良好な汚染防止ができる。

【0081】〔支持体〕本発明の平版印刷版用原版において前記画像形成層を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック

(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0082】該アルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにはアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。また、DC鋳造法を用いたアルミニウム鋳塊からのアルミニウム板でも、連続鋳造法による鋳塊からのアルミニウム板であっても良い。しかし、本発明に適用されるアルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板をも適宜に利用することができる。

【0083】本発明で用いられる上記の基板の厚みは $0.05 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.1 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.15 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ である。

【0084】アルミニウム板を使用するに先立ち、表面の粗面化、陽極酸化などの表面処理をすることが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像形成層との接着性の確保が容易になる。

【0085】アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化

学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。

【0086】上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ(Ra)が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ となるような範囲で施されることが好ましい。粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるもので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が $1 \sim 80$ 重量%溶液、液温は $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。形成される酸化皮膜量は、 $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、特に $1.5 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0087】本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでも良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層の改良のため、必要に応じて、特願2000-65219号や特願2000-143387号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水処理などを適宜選択して行うことができる。上記親水処理のための好適な親水性化合物としては、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩/無機フッ素化合物などを挙げることができる。

【0088】本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特願2000-10810号に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0089】本発明においては、画像形成層を塗布する前に、必要に応じて、特願2000-143387号に

記載の、例えばホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層、又は例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアクリル酸などの含有する有機下塗層が設けられてもかまわない。又、この下塗層には、前記赤外線吸収色素を含有させてもよい。

【0090】〔製版及び印刷〕本発明の平版印刷用原版は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。画像露光された本発明の平版印刷版用原版は、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。また、湿し水を用いない簡易な平版印刷の方式として、例えば、特公昭49-26844号公報、特公昭49-27124号公報、特公昭49-27125号公報、特開昭53-36307号公報、特開昭53-36308号公報、特公昭61-52867号公報、特開昭58-2114844号公報、特開昭53-27803号公報、特開昭53-29807号公報、特開昭54-146110号公報、特開昭57-212274号公報、特開昭58-37069号公報、特開昭54-106305号公報などに記載のエマルジョンインキを用いた平版印刷も可能である。これらの平版印刷版用原版は、日本特許2938398号に記載されているように、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザにより露光し、その後に湿し水および／またはインキをつけて機上現像することも可能である。また、これらの平版印刷版用原版は、水または適当な水溶液を現像液とする現像をした後、印刷に用いることもできる。

#### 【0091】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0092】（支持体の製造例）99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0093】次に平版印刷版支持体とするための表面処

理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0094】次いで支持体と画像形成層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm<sup>2</sup>、デューティ比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm<sup>2</sup>を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0095】さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm<sup>2</sup>の直流で電解処理を行うことで2.5g/m<sup>2</sup>の陽極酸化皮膜を作成した。この後印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m<sup>2</sup>であった。以上のように作製した支持体(1)の中心線表面粗さRaは0.25μmであった。

【0096】〈ラジカル重合性基含有ポリマーP-1の合成〉

（モノマーM-1合成）ヒドロキシエチルメタアクリレート:260.3gとテトラヒドロフラン1000ml溶液に3-クロロプロピオン酸クロライド253.9gを滴下し、反応させた。この液に水を加え、炭酸カリウムで中和後、酢酸エチルで抽出し、抽出液から蒸留精製を行った。（収率92%）

（ラジカル重合性基含有ポリマーP-1の合成）上記合成モノマーM-1:68g、メタクリル酸:7.9g、プロピレングリコールモノメチルエーテル:140ml、開始剤V-65:0.5gの混合溶液を、窒素雰囲気下、攪拌しながら70℃に昇温し、4時間反応させた。冷却後、この液にプロピレングリコールモノメチルエーテル500mlを追加し、トリエチルアミン:81gを加え撹拌しながら1時間反応させた。さらにこの液に濃塩酸100mlと水100mlを滴下しながら加えた。沈殿物を濾過、精製することでメタクリロイル基含有ポリマーP-1を得た。

【0097】〈ラジカル重合性基含有ポリマーP-2の合成〉ポリパラヒドロキシスチレン（重量平均分子量8000）12.2g、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート15.5g、テトラヒドロキシフラン500mlの混合溶液にトリエチルアミンを10g添加し、

攪拌しながら70℃昇温し3時間反応させた。冷却後、この液を水で再沈、精製することでメタクリロイル基を有するポリマーP-2が得られた。(NMRで求めたメタクリロイル導入率は80当量%であった)

【0098】(微粒子(1)の合成例)油相成分として上記のポリマーP-1:6g、赤外線吸収剤(本明細書記載のIR-24)1.5g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5)0.6gおよびアニオン界面活性剤バイオニンA-41C(竹本油脂製)0.1gをメチルエチルケトン7.4gおよび酢酸エチル13.7gに溶解した後、水相成分のポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA205)1.8%水溶液53gに混合し、ホモジナイザーで15000rpmで10分間乳化分散させた。その後40℃で3時間攪拌しながら、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.4重量%であった。また平均粒径は0.30μmであった。

【0099】(微粒子(2)の合成例)ポリマーP-1を本明細書記載のポリマーP-2(重量平均分子量:8000)に変更した以外は微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(2)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.2μmであった。

【0100】(微粒子(3)の合成例)油相成分としてアシルメタクリレート/メチルメタクリレート(共重合比70/30、重量平均分子量:15000)5.5g、赤外線吸収染料(本明細書記載のIR-24)1.5g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート(日本化薬製 KAYARAD DPHA)0.5g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5)0.6gおよびアニオン界面活性剤バイオニンA-41C(竹本油脂製)0.1g、メチルエチ\*

\*ルケトン7.4g、酢酸エチル13.7gに溶解した後、水相成分のポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA205)1.8%水溶液53gに混合し、ホモジナイザーで15000rpmで10分間乳化分散させた。その後40℃で3時間攪拌しながら、メチルエチルケトンおよび酢酸エチルを蒸発させた。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.35μmであった。

【0101】(微粒子(4)の合成例、ラジカル発生剤を含まないもの)ラジカル発生剤を添加しなかった以外は微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(4)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は14.3%であった。また平均粒径は0.25μmであった。

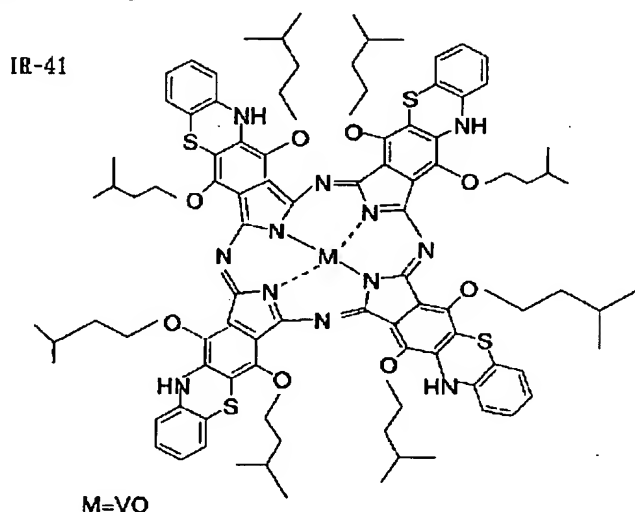
【0102】(微粒子(5)の合成例、赤外吸収剤を含まないもの)赤外吸収剤を添加しなかった以外は微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(5)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は13.0%であった。また平均粒径は0.20μmであった。

【0103】(微粒子(6)の合成例、重合性基をもたないもの)微粒子(1)合成例のポリマーP-1をポリメチルメタクリレート(重量平均分子量15000)に変更した以外は全く同様にして微粒子(6)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は13.4%であった。また平均粒径は0.50μmであった。

【0104】(微粒子(7)、比較用:シアニン以外の赤外吸収剤を用いた場合)赤外線吸収剤をIR-24に変えて下記のIR-41にした以外は微粒子(1)の合成例と全く同様にして微粒子分散液(7)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.3%であった。また平均粒径は0.32μmであった。

【0105】

【化20】



【0106】(マイクロカプセル(1)の合成例)油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液(武田薬品

工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材)40g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬製 KAYARAD DPHA)25g、赤外線吸収色素

(本明細書記載のIR-24) 3 g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5) 2.5 g、パイオニンA41C、0.1 gをメチルエチルケトン30 g、酢酸エチル60 gに溶解した。水相成分としてPVA205の4%水溶液120 gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで10分間乳化した。その後水を200 g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は15.5重量%であり、平均粒径は0.35 μmであった。

【0107】(マイクロカプセル(2)の合成例) 油相成分としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアナートとの付加体の50%酢酸エチル溶液(武田薬品工業製タケネートD-110N、マクロカプセル壁材)40 g、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(日本化薬製 KAYARAD DPHA) 10 g、アリルメタクリレート/メタクリレートコポリマー(共重合比:70/30、重量平均分子量:15000) P-1:15 g、赤外線吸収色素(本明細書記載のIR-24) 3 g、ラジカル発生剤(本明細書記載のOI-5) 2.5 g、パイオニンA41C 0.1 gをメチルエチルケトン30 g、酢酸エチル60 gに溶解した。水相成分としてPVA205の4%水溶液120 gを調製した。油相成分及び水相成分をホモジナイザーを用いて10000rpmで10分間乳化した。その後水を200 g添加し、室温で30分さらに40℃で3時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は15.3重量%であり、平均粒径は0.31 μmであった。

【0108】(マイクロカプセル(3)の合成例、比較用) 光熱変換剤としてIR-24にかえて本明細書記載のIR-41にした以外はマイクロカプセル(1)の合成例と全く同様にしてマイクロカプセル(3)を合成した。得られた微粒子分散液の固形分濃度は15.5%であった。また平均粒径は0.36 μmであった。

【0109】[実施例1~7、比較例1~4] 上記製造例で得た支持体上に、合成例の微粒子(1)~(7)、マイクロカプセル(1)~(3)から選ばれた微粒子成分を含有する下記の組成より画像形成層塗布液(1)~(3)を、表1に示した組み合わせで調製した後、バー塗布し、オーブンで60℃、120秒の条件で乾燥し、画像形成層の乾燥塗布量は1 g/m<sup>2</sup>の平版印刷版用原版を作製した。

【0110】[画像形成塗布液(1)]

水 25 g  
微粒子又はマイクロカプセル 20 g

【0111】[画像形成塗布液(2)]

水 25 g  
微粒子(4) 20 g  
熱ラジカル発生剤(OS-6) 0.2 g

【0112】[画像形成塗布液(3)]

水 25 g

微粒子(5) 20 g  
赤外吸収剤(IR-10) 0.5 g

【0113】このようにして得られた平版印刷版用原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/m<sup>2</sup>、解像度2400dpiの条件で露光した後、現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SORMのシリンダーに取り付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。その結果、全ての印刷用原版について問題なく機上現像することができ、印刷可能であった。各印刷用原版の印刷可能枚数を表1に示した。

【0114】

【表1】

表1

	画像形成層塗布液種類	微粒子またはカプセルの種類	耐刷性
実施例1	(1)	微粒子(1)	20000枚
実施例2	(1)	微粒子(2)	15000枚
実施例3	(1)	微粒子(3)	15000枚
実施例4	(2)	微粒子(4)	16000枚
実施例5	(3)	微粒子(5)	12000枚
実施例6	(1)	カプセル(1)	13000枚
実施例7	(1)	カプセル(2)	12000枚
比較例1	(1)	微粒子(6)	5000枚
比較例2	(1)	微粒子(4)	5000枚
比較例3	(1)	微粒子(7)	5000枚
比較例4	(1)	カプセル(3)	6000枚

【0115】[実施例8] 実施例1の画像形成層上に下記塗布液のオーバーコート層を調製した後、バー塗布し、オーブンで60℃120秒の条件で乾燥し、オーバーコート層の乾燥塗布量が0.5 g/m<sup>2</sup>の平版印刷版用原版を作製した。

【0116】(オーバーコート層塗布液)

水 95 g  
カルボキシメチルセルロース 5 g

【0117】このようにして得られた平版印刷版用原版を、実施例1と同様に露光し、印刷を行ったところ問題なく機上現像することができ、23000枚まで印刷可能であった。

【0118】上記結果の様に、ラジカル重合性基を有する微粒子またはラジカル重合性基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを用いた平版印刷版用原版は、高耐刷性であることが分かった。また熱ラジカル発生剤又は光熱変換剤であるポリメチン色素は、微粒子又はマイクロカプセル内に含有していても高耐刷性を示す。

【0119】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の平版印刷版用原版は、デジタル信号に基づいた走査露光により画像が形成でき、露光により熱が加わると、その親水性画像形成層に含まれる、ラジカル重合性基を有するポリマ

一微粒子またはラジカル重合性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルと、熱ラジカル発生剤並びにポリメチン染料とが反応を起こすことにより、良好な機上現\*

\*像性を示しながら、高感度で加熱された画像部の皮膜強度が向上し、耐刷性に優れたものが得られるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターマート* (参考)
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	
(72) 発明者 秋山 慶侍 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真 真フィルム株式会社内		F ターム (参考) 2H025 AA00 AA01 AA12 AB03 AC08 AD01 AD03 BC31 BC51 CA42 CA48 CC20 DA10 FA10 2H096 AA00 BA05 BA16 BA20 CA20 EA04 2H114 AA04 AA14 AA22 AA24 BA01 BA10 DA28 DA46 DA51 DA52 DA53 DA60 DA74 EA01 EA03 FA16	